

висит и от угла наклона предметного стекла с комбинированной матрицей. Оптимальным установлен угол наклона стекла 45 градусов.

Стоит отметить, что в отличие от «статического концентрирования» (при выдерживании матрицы-носителя в определенном объеме раствора) окрашивание МН, а, следовательно, и определение металлов происходит уже при начальной концентрации $0,04 \text{ мкг/см}^3$. Установлены характеристики индикаторных тест-средств для концентрирования и определения содержания ионов меди(II), никеля(II) и цинка(II) и показано, что время развития визуального эффекта зависит от природы иона-комплексобразователя.

На основе оптимизированных условий концентрирования металлов построены одноцветные цветовые шкалы для определения меди(II), никеля(II) и цинка(II), где каждому значению концентрации металла соответствует цифровое значение интенсивности цвета RGD. Графики зависимости интенсивности цвета от концентрации металлов пропорциональны в диапазонах $(0,04 - 1,20)$, $(0,04 - 2,10)$ и $(0,04 - 1,32) \text{ мкг/см}^3$ для ионов Cu(II), Ni(II) и Zn(II), соответственно погрешность определения (Sr) 0,3.

УДК 54.057:544.774.2:546.824.31

Студ. Д.О. Антонов
Рук. Л.С. Молочников
УГЛТУ, Екатеринбург
Рук. А.Б. Шишмаков
ИОС УрО РАН, Екатеринбург

СИНТЕЗ КСЕРОГЕЛЕЙ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ И $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)}$ СОВМЕСТНЫМ ГИДРОЛИЗОМ ПРЕКУРСОРОВ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Интерес к бинарным ксерогелям $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ обусловлен перспективностью их применения в качестве датчиков оптических сенсоров, гидрофильных покрытий, селективных сорбентов. Cu(II)-содержащие $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ были исследованы [1] и охарактеризованы как эффективные фотокатализаторы.

Цель работы: совместным гидролизом смеси тетрабутоксититана (ТБТ)/тетраэтоксисилана (ТЭОС) и ТБТ/ТЭОС/ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в отсутствие растворителей и кислотно-основных катализаторов, осуществить синтез бинарных ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)}$ и исследовать физико-химические свойства полученного материала.

При синтезе бинарных ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии было установлено, что, варьируя ТБТ/ТЭОС на стадии гидролиза, можно управлять соотношением смешанной (Ti-O-Si) и индивидуальной фаз TiO_2 в бинарном материале. Оказалось, что образец $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(7\%\text{TiO}_2)$, полученный в результате смешивания при синтезе 1 мл ТБТ и 9 мл ТЭОС, имеет экстремально высокую удельную поверхность ($3 \text{ м}^2/\text{г}$) и максимальное содержание смешанной фазы Ti-O-Si. Поэтому именно это соотношение ТБТ/ТЭОС было использовано при синтезе медь(II)-содержащих образцов.

Были синтезированы две серии содержащих медь(II) образцов - $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(A)(1)-(5)}$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(B)(1)-(4)}$. При синтезе образцов серии А в 1 мл ТБТ растворяли соответственно 0,05; 0,1; 0,15; 0,25; 0,35 г, серии Б – 0,02, 0,1, 0,2, 0,3 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно. В полученные растворы приливали по 9 мл ТЭОС, перемешивали и помещали чашки с прекурсорами в эксикатор, содержащий стакан с 50 мл H_2O . Вещества выдерживали в эксикаторе в течение 5 суток.

В дальнейшем образцы серии А сушили на воздухе при 22°C (24 часа) и в сушильном шкафу при 90°C (24 часа). Двухступенчатая сушка способствует уменьшению трещиноватости гранул в синтезированном материале. Образцы серии Б такой предварительной термической обработке не подвергали. Затем к образцам серий А и Б в эксикатор помещали стакан со 100 мл 10 %-ного водного раствора аммиака. Через сутки чашки с образцами извлекали из эксикатора и сушили на воздухе при 22°C (24 часа), в сушильном шкафу при 90°C (24 часа). Для получения прокаленных образцов их загружали в кварцевый реактор, нагревали до 850°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) и выдерживали при данной температуре в токе воздуха (скорость подачи $0,075 \text{ м}^3/\text{ч}$) в течение одного часа.

5-суточная выдержка раствора хлорида меди(II) в ТБТ/ТЭОС в эксикаторе с H_2O приводит к формированию в чашках твердой прозрачной массы, равномерно окрашенной в синий цвет. Сушка на воздухе (образцы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(A)(1)-(5)}$) вызывает появление трещин и расслаивание ксерогелей в плоскостях, параллельных поверхности. Нахождение ксерогелей в сушильном шкафу (90°C) сопровождается изменением их окраски с синей на зеленую.

Воздействие водно-аммиачной атмосферы с последующей сушкой приводит к дроблению Cu(II)-содержащих ксерогелей обеих серий практически до состояния порошка с частицами менее 1 мм. Частицы после прокаливании: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(A)}$ – черные блестящие, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(B)}$ – зеленые прозрачные.

Резко различается величина удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов серий А и Б. Так, для образцов серии А, синтезированных с использованием 0,1 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $S_{уд}$ равна 4,8 м²/г, а у образца серии Б с аналогичным содержанием ионов меди – 420 м²/г.

Ксерогели $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(A)$ и $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(B)$ были исследованы методом ЭПР-спектроскопии. Наблюдавшийся до прокаливания образцов $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(A)$ и $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(B)$ ЭПР-спектр ионов меди(II) при малых содержаниях меди представлял собой хорошо разрешенный в области параллельной ориентации анизотропный сигнал изолированных друг от друга ионов $Cu(II)$ в поле аксиальной симметрии D_{4h} . Рассчитанные параметры спин-гамильтониана соответствовали диаммиакатным комплексам меди в матрице диоксидов титана – кремния [2]. С ростом количества меди, введенной при синтезе образцов, происходили следующие изменения вида ЭПР-спектра: росла интенсивность анизотропного сигнала и происходило диполь-дипольное уширение индивидуальных линий. Кроме того, наряду с анизотропным сигналом в спектре появлялся второй сигнал в виде широкой симметричной линии, наложенной на анизотропный сигнал. Общее количество ионов меди, дающих ЭПР-сигнал, возросло приблизительно в 7 – 10 раз, например, для серии образцов $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(A)$. Этот прирост вполне согласуется с возрастающим количеством меди, использованной при синтезе образцов.

В результате прокаливания при 850°C медь(II)-содержащих образцов обеих серий происходили кардинальные превращения их ЭПР-спектров.

В серии образцов $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(A)$ ЭПР-спектр ионов меди(II) полностью отсутствовал. Вместо него наблюдался интенсивный ЭПР-спектр радикала, который может принадлежать частично обуглившемуся карбонизированному веществу исходной металлоорганической фазы.

В серии образцов $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(B)$, в отличие от серии $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(A)$, после прокаливания ЭПР-спектр ионов меди(II) присутствует, хотя его интенсивность снизилась примерно в 3 раза. Изотропный сигнал исчез полностью. У анизотропного ЭПР-сигнала ионов $Cu(II)$ пропало диполь-дипольное уширение линий и ЭПР-параметры изменились на характерные для $Cu(II)$ в матрице TiO_2 [2, 3]. Интенсивность регистрируемого ЭПР-сигнала меди(II) после прокаливания для всех образцов этой серии остается практически постоянной и почти не зависит от исходного содержания меди в образцах. Сигнала радикала, характерного для серии $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(A)$, в этом случае не наблюдалось.

Каталитическая активность ксерогелей (А) и (Б) была исследована в модельной реакции окисления ТМГХ кислородом воздуха в 2,3,6-триметилбензохинон. Конверсия ТМГХ при некаталитическом ведении процесса окисления составила 20 % за 30 минут реакции. Введение в окислительный процесс ксерогелей $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(A)(1)-(5)$ и $TiO_2-SiO_2-Cu(II)(B)(1)-(4)$ (навеска 1,2 г) приводит к ускорению реакции, конверсия

ТМГХ за 30 минут составила 39 % и 77 % соответственно. Сопоставляя полученные результаты с данными ЭПР-спектроскопии, можно заключить, что в случае $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(B)}$ катализатором окисления ТМГХ выступают монокомплексы Cu(II) , а в $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)(A)}$ – кластеры оксида меди(II), которые, как известно [3], не дают ЭПР-сигнала.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана методика синтеза ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cu(II)}$, не требующая при гидролизе прекурсоров использования растворителя и кислотно-основных катализаторов.

Библиографический список

1. Chen R.F., Zhang C.X., Deng J., Song G.Q. Preparation and photocatalytic activity of Cu^{2+} -doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ // Inter. J. Minerals, Metallurgy and Materials. 2009. V.16, N 2. P. 220–225.
2. Шишмаков А.Б. [и др.]. Синтез Cu(II) -содержащих бинарных ксерогелей $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ гидролизом смеси тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана и хлорида меди(II) в водно-аммиачной атмосфере / А.Б. Шишмаков, М.С. Молочников, Д.О. Антонов, О.В. Корякова, А.С. Селезнев, Л.А. Петров // Журнал прикладной химии. 2013. Т.86, №3. С. 321-327.
3. Шишмаков А.Б. [и др.]. ЭПР-спектроскопическое исследование комплексов меди(II) в матрице геля диоксида титана, модифицированного порошковой целлюлозой / А.Б. Шишмаков, Е.Г. Ковалева, Ю.В. Микушина, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников, Л.А. Петров // Журнал неорганической химии. 2010. Т.55, №6. С. 1004 – 1008.

УДК 678

Соиск. Н.С. Баулина
Рук. О.Ф. Шишлов
ОАО «Уралхимпласт», Нижний Тагил
Рук. В.В. Глухих
УГЛТУ, Екатеринбург

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЕНОЛКАРДАНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПРОПИТОЧНЫХ СМОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИМПРЕГНИРОВАННОЙ БУМАГИ

Древесностружечные плиты и фанера, ламинированные бумажно-смоляными пленками на основе фенолформальдегидных смол, широко используются в производстве мебели, строительстве, при изготовлении